

319

N. 743937



U. 582

MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

BREVETTO
PER
INVENZIONE
INDUSTRIALE



MONTECATINI**MONTECATINI**
DIVISIONE IMPIANTI~~E BREVETTI~~**AVVISO concessione Brevetto in:**

Stato

ITALIA

Ns. rif.:

U.582

Argomento:

Poli-p-vinil-dimetilanilina-N-ossido e procedimento per la sua preparazione.

Eventuale rif. licenziante

FC/d1

Vi comunichiamo che il caso in riferimento ha dato luogo a un brevetto di cui Vi forniamo i dati.

Distinti saluti.

B R E V E T T I

Titolare

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE - ROMA.

Inventore

Prof.Giulio Natta - Prof.Ferdinando Danusso - Dr.Paolo Ferruti.

Titolo

"Poli-p-vinildimetilanilina-N-ossido e procedimento per la sua preparazione"

Data deposito

8/10/1965

N. di dep. provv.

9886

N. di classifica

92509/65

Priorità

Data rilascio

16/1/1967

Data visione pubblica

16/7/1967

N. di rilascio

743.937

Durata anni

15

dal

8/10/65

al

8/10/80

Termine attuazione

16/1/70

= =

Termine pagamento tasse

8/10

con multa

6 mesi dal termine reg.

Messa in opera formale

ogni anni

Spett. CONSIGLIO NAZIONALE DELLE
RICERCHE-ROMA

c.p.c. DIRI-Sede

" " " Prof.G.NATTA-Prof.F.DANUSSO

" " " Dr.P.FERRUTI

" " " DOTEK-UNSE-Sede

" " " Ist.Ric. "G.DONEGANI"-Novara

18.10.1965

Invito a invio d'op. descr.

DESTINATARIO

Spett.le DIRI/Sede

p.c. Ist.Ric. DONEGANI/Novara

" " MONTESUD(dr.Policastro)

" " Prof. Giulio Natta

" " D O T E K /Sede

Milano, 19/7/67 ce

Descrizione del trovato avente titolo:

"Poli-p-vinildimetilanilina-N-ossido e procedimento per la sua preparazione"

a nome: Consiglio Nazionale delle Ricerche -
Roma -

°_°_°_°_°_°_°

La presente invenzione ha per oggetto la preparazione di un derivato N-ossidato della poli p-vinil-dimetilanilina, solubile in acqua e di elevato peso molecolare.

Omopolimeri della p-vinil-dimetilanilina (denominabile anche p-dimetilaminostirolo) sono già stati parzialmente descritti in letteratura. In particolare è stata descritta la loro preparazione mediante polimerizzazione termica oppure mediante polimerizzazione promossa da catalizzatori radicalici o radiazioni ionizzanti. I prodotti ottenuti possono presentarsi sotto forma di oli a basso peso molecolare, oppure di solidi. Questi polimeri non hanno finora trovato alcuna utile applicazione pratica.

I normali metodi di N-ossidazione usati in chimica organica non si presentavano a priori facilmente estensibili ad un materiale polimerico di alto peso molecolare: non era infatti certo che tale N-ossidazione potesse in tal caso condursi in modo quantitativo senza(°)

impiegati omopolimeri della p-vinil-dimetilanilina solidi, preferibilmente aventi una viscosità intrinseca misurata in benzolo a 30°C superiore a 0.3-0.5 dl/g.

Questi prodotti possono essere ad esempio ottenuti mediante polimerizzazione radicalica impiegando perossidi o azocomposti come promotori. Essi si presentano come una polvere bianca, soffice, elettrizzabile, difficilmente bagnabile con acqua, solubile in toluolo, benzolo, metiletilchetone, cloroformio, acido acetico glaciale e acidi forti diluiti, insolubile, oltre che in acqua, in n-pentano, n-esano, n-eptano, metanolo, etanolo.

La preparazione del derivato N-ossidato avviene in fase liquida e preferibilmente in soluzione, dopo aver disciolto il polimero in un adatto solvente scelto tra quelli sopra menzionati, impiegando come agente di ossidazione ossigeno o una sostanza capace di cederlo, come ad es. acqua ossigenata, e operando a temperature comprese tra 25 e 70°C, preferibilmente tra 40 e 70°C. Operando in queste condizioni, la reazione avviene senza degradazione del polimero di partenza e in modo praticamente quantitativo.

Quest'ultimo fatto è dimostrato dalla mancata formazione di precipitato quando un campione della soluzione risultante viene diluito con un eccesso di ac-

qua alcalinizzata.

Secondo una forma di realizzazione preferita, ma non esclusiva, del procedimento di N-ossidazione, si scioglie la poli-p-vinil-dimetilanilina in acido acetico glaciale e si effettua l'ossidazione con acqua ossigenata al 20-35%, ad una temperatura di 40-70°C. Pochi minuti sono necessari per portare la reazione a completamento.

Date le difficoltà che si hanno nel liberare completamente il polimero N-ossidato dall'acido acetico, in quanto anche il gruppo amminico N-ossidato mantiene certe caratteristiche basiche, si preferisce trasformare la poli-p-vinil-dimetilanilina-N-ossido in solfato, versando il grezzo di reazione in una soluzione al 5-10% di acido solforico in acetone, preparata immediatamente prima dell'uso. Si lava ripetutamente il precipitato così ottenuto con acetone fresco e, infine, lo si dissolve in acqua distillata.

Si tratta, successivamente, la soluzione del solfato di poli-p-vinil-dimetilanilina-N-ossido con un eccesso di una base (ad es. idrossido di bario) e quindi si riporta a neutralità, per esempio mediante gorgogliamento di anidride carbonica. A questo punto, per filtrazione dei sali insolubili formati (ad es. solfato e carbonato di bario) si ottiene una soluzio-

ne in acqua di polimero N-ossidato libero da componenti inorganici. Per evaporazione dell'acqua a pressione ridotta si ottiene la poli-p-vinil-dimetilanilina-N-ossido, che viene purificata per dissoluzione in un alcool inferiore (ad es. alcool isopropilico) e precipitazione in un eccesso di un idrocarburo (ad es. n-eptano).

La poli-p-vinil-dimetilanilina-N-ossido si presenta come una polvere bianco-rosa, solubile in acqua ed alcoli inferiori, aventi fino a 4 atomi di carbonio e insolubile in molti _____ solventi organici, come, ad esempio, idrocarburi alifatici e aromatici.

La poli-p-vinil-dimetilanilina-N-ossido può trovare numerose e interessanti applicazioni pratiche. Essa può essere utilizzata, in generale, in tutti i campi, eventualmente anche biologici o farmacologici, in cui interessano le sue caratteristiche basiche e la sua solubilità in acqua.

In particolare, essa può essere impiegata come tensioattivo, nella preparazione di lacche, inchiostri ecc. e come ausiliare tintoriale.

L'invenzione verrà ora meglio illustrata negli esempi seguenti dati a titolo indicativo e non limitativo.

ESEMPIO 1 -

a) Preparazione del monomero -

35 g di p-dimetilamminofenil-metil-carbinolo, ad es. ottenuti esattamente come descritto da Overberger e Marvel J.A.C.S. 68, 736, vengono sciolti nella minima quantità di benzolo (circa 150 cm³) a temperatura ambiente, e la soluzione è posta in un imbuto separatore.

Si riempie quindi una colonna in vetro pyrex del diametro di 2,5 cm, lunga 30 cm, con allumina precedentemente arroventata a 400°C per 30' e la si pone verticalmente in un fornello provvisto di termoregolatore; si collega la colonna stessa all'estremità inferiore con una pompa ad acqua, attraverso due trappole mantenute a -78°C, mentre superiormente si pone l'imbuto separatore contenente la sostanza; si riscalda infine a 350°C la colonna e si gocciola lentamente la soluzione sull'allumina.

Si mantiene la temperatura per tutta la durata dell'operazione fra i 340 e i 360°C. Terminata questa, si gocciolano ancora 50 cc di benzolo, poi si recupera il contenuto delle trappole, lo si secca su solfato di sodio, si evapora il solvente a 20 mm Hg e si distilla il residuo (55-60°C a 0,3 mm Hg) a dare 20 g di p-vinil-dimetilanilina. Questa viene ulteriormente purificata per ripetute distillazioni.

b) Polimerizzazione -

5 g di p-vinil-dimetilanilina si pongono in una fiala della capacità di 10 cm³ e si aggiungono 0,05 g di azobisisobutirronitrile. La fiala viene saldata in atmosfera di azoto e posta per 72 h in bagno termostatico a 60°C. Il grezzo di reazione viene sciolto in toluolo e riprecipitato in eccesso di n-eptano. Questa operazione si ripete due volte a dare 4,8 g di poli-p-vinil-dimetilanilina, con $[\eta]$ in benzolo a 30°C di 0,5 100 cc/g.

c) N-ossidazione -

3 g di poli-p-vinil-dimetilanilina, ottenuti come sopra descritto vengono sciolti in 25 cc di acido acetico glaciale, in un palloncino della capacità di 100cm³, munito di agitatore e tubo di carico. Si aggiungono quindi lentamente sotto agitazione 6 cc di acqua ossigenata, e si riscalda a 55°C per 20'. Al termine di questa operazione un campione di 1 cc di questa soluzione, versato in 20 cc di NaOH al 10% in H₂O, non dà alcun precipitato.

Si versa il grezzo di reazione in 250 cc di soluzione al 10% di acido solforico in acetone appena preparata. Per decantazione si lava immediatamente il precipitato con acetone fresco, e questa operazione si ripete per 6 volte, quindi si filtra rapidamente in quanto il prodotto è igroscopico.

Si discioglie in acqua il precipitato e, sotto agitazione, si aggiungono porzioni di 1 g di idrossido di bario polverizzato, fino a forte alcalinità. Si fa gorgogliare nella sospensione anidride carbonica fino a riportarla a pH 7, e quindi si filtra.

Il filtrato viene evaporato a 50°C/20 mm Hg, in evaporatore rotante. Resta un residuo rosa pallido che viene disciolto e riprecipitato, ripetute volte, da alcool i-propilico e n-eptano (si richiede un largo eccesso di questo) a dare 2,7 g di poli-p-vinil-dimetilanilina-N-ossido come polvere bianco-rosa, solubile in acqua ed alcoli inferiori, sino a C₄, ma insolubile in quasi tutti gli altri solventi organici.

ESEMPIO 2 -

4,8 g di poli-p-vinil-dimetilanilina, ottenuti come nell'esempio 1, si sciolgono in 40 cc di acido acetico glaciale, e la miscela si riscalda a 60°C in un palloncino equipaggiato come nell'esempio 1. A questo punto si inizia l'aggiunta di 9,5 cc di acqua ossigenata al 30%, che si completa in 10'; si mantiene a 60°C per altri 15' ed infine si tratta il grezzo di reazione come nell'esempio 1. Si sono ottenuti g 4,5 di prodotto con le caratteristiche di quello indicato nell'esempio 1.

RIVENDICAZIONI -

1. Come prodotto industriale nuovo poli-p-vinil-dimetilanilina-N-ossido.
2. Procedimento per la preparazione di poli-p-vinil-dimetilanilina-N-ossido, caratterizzato dal fatto che si sottopone una poli-p-vinildimetilanilina ad ossidazione in fase liquida in presenza di ossigeno o di una sostanza capace di cederlo, a temperatura compresa tra 25 e 100°C.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che si opera in soluzione.
4. Procedimento secondo la rivendicazione 3, caratterizzato dal fatto che si opera in soluzione impiegando come solvente acido acetico glaciale.
5. Procedimento secondo le rivendicazioni da 2 a 4, caratterizzato dal fatto che come agente di ossidazione si impiega acqua ossigenata.
6. Procedimento secondo le rivendicazioni da 2 a 5, caratterizzato dal fatto che si opera a temperature comprese tra 40 e 70°C.
7. Procedimento secondo una o più delle rivendicazioni da 2 a 6, caratterizzato dal fatto che si sottopone a N-ossidazione una poli-p-vinil-dimetilanilina solida, avente viscosità intrinseca misurata in benzolo a 30°C superiore a 0.3 dl/g.
8. Procedimento secondo una o più delle rivendicazio-

da 2 a 7, e secondo quanto descritto e illustrato negli uniti esempi.

9. Poli-p-vinil-dimetilanilina-N-ossido ottenuto secondo il procedimento di una o più delle rivendicazioni da 2 a 8.

10. Impiego della poli-p-vinil-dimetilanilina-N-ossido come base, tensioattivo, ausiliare tintoriale ecc.

(°) A pag. 1, riga 25, dopo la parola "senza", inserire:

"alterare la struttura del polimero, considerando la probabilità di fenomeni di degradazione ossidativa o comunque di reazioni parassite indesiderabili.

Secondo la presente invenzione si è invece constatato che i polimeri della p-vinil-dimetilanilina possono essere trasformati facilmente e quantitativamente in prodotti N-ossidati (denominabili anche poli-p-vinil-dimetilanilina-N-ossido).

La poli-p-vinil-dimetilanilina ad alto peso molecolare non è solubile e neppure facilmente sospendibile in acqua. Si è tuttavia trovato che la N-ossidazione del gruppo amminico terziario è sufficiente a impartire al polimero una elevata solubilità in acqua, con forte effetto tensioattivo a causa della preponderante componente idrofoba nella molecola,

pur lasciandogli una certa basicità e quindi una spiccata attitudine a legarsi stabilmente con composti anionici. Tali caratteristiche permettono numerose e vantaggiose applicazioni pratiche. .

Per la preparazione dei derivati N-ossidati vengono"

Milano,

FC/ca